

## 八角枫属植物割舌罗生物碱的分离鉴定\*

陈梦菁 侯林林 朱 汉

(中国科学院植物研究所植物化学研究室)

### 摘 要

从割舌罗 [*Alangium Salviifolium* (L. f.) Wanger.] 的粗枝中分离到四个生物碱,根据熔点、元素分析、光谱数据,鉴定为温洛托品 (venoterpine)、恩可灵 (ankorine)、吐根酚碱 (cephaeline) 和吐根亚碱 (psychotrine)。单萜生物碱温洛托品在八角枫科植物中是第一次发现。

割舌罗属八角枫科八角枫属植物,乔木或灌木,或为攀援状灌木,分布于印度、斯里兰卡、中南半岛、印度尼西亚、非洲东南部的科摩罗群岛。我国海南岛有分布,常生于低海拔地区的村边、路旁或疏林中。

八角枫属植物在我国民间自古以来就作药用。目前作药用的植物有四个种、一个变种,常用的为八角枫 [*A. Chinense* (Lour.) Harms] 和瓜木 (*A. platanifolium* Harms) 两种。侧根、须状根及叶花入药,有小毒,祛风除湿,舒筋活络,散瘀止痛,治风湿性关节炎,跌打损伤,精神分裂症等<sup>[1]</sup>。割舌罗根皮据载可作呕吐剂及解毒剂<sup>[2]</sup>。

Budzikiewicz、Albright 等<sup>[3,5]</sup>曾对产于印度的八角枫属植物 *A. lamarckii* Thw. 的生物碱进行过研究,已确定结构的生物碱大多属于异喹啉类型。因为这些生物碱最初是从茜草科植物吐根 (*Psychotria ipecacuanha* Stokes) 中分离得到,通常又称吐根生物碱 (*the ipecac alkaloids*), 如土根碱,吐根酚碱等。据报道,割舌罗的根和果实中分别含有吐根酚碱和去氧土布洛生 (*Deoxytubulosine*)<sup>[7,12]</sup>。1974 年浙江医科大学和上海药物研究所从国产八角枫须根中分离到 dl-毒藜碱 (Anabasine)<sup>[3]</sup>。本属植物生物碱有的为有用药物,如吐根碱能催吐、止咳,治疗阿米巴病,对肿瘤也有一定抑制作用<sup>[10]</sup>。毒藜碱有肌肉松弛和镇痛作用。为探索国产八角枫属植物生物碱的分布规律及寻找我国吐根生物碱类的植物资源,我们对本属植物的生物碱进行了研究。

最近我们从割舌罗粗枝中分离得到四个生物碱,经鉴定其中三个均为吐根生物碱类:恩可灵,吐根酚碱和吐根亚碱。柱层析中,从 2% 甲醇-氯仿洗脱下来部分得到一个结晶状生物碱,熔点 126—128°C,由质谱及元素分析确定分子式为  $C_9H_{11}NO$ ,从红外光谱 1610、1570 $cm^{-1}$  处吸收峰和质谱碎片峰  $m/e$  106、79、77、65、63、51 指出它是一个吡啶衍生物。250 兆周核磁共振光谱  $\delta$ 8.28 (2H<sub>1</sub> 吡啶环上  $\alpha$ H), 7.12 (双峰, 1H, J = 5 赫, 吡啶环上  $\beta$ H) 表明该生物碱是 3, 4 取代的吡啶衍生物。此生物碱的理化性质和光谱

\* 海南岛尖峰岭林业局职工医院黄耀先同志帮助采集割舌罗样品; 中国科学院化学研究所代做核磁共振光谱和质谱; 中国医学科学院药物研究所代做恩可灵质谱; 北京制药研究所代做元素分析及部分红外光谱; 本室戈巧英同志代测红外光谱; 谨此致谢。

数据均与 Authur 等<sup>[6,9,13]</sup> 从夹竹桃科植物中分离得到的一个单萜吡啶生物碱温洛托品, 及林隆泽等<sup>[4]</sup> 从喜树 (*Camptotheca acuminata* Decne.) 根中分到命名为喜树次碱的生物碱一致。此生物碱在八角枫科植物中是第一次发现。

## 实 验 部 分

熔点用毛细管测定, 未校正。薄层用氧化铝系上海五四农场生产的氧化铝 G, 展开剂为氯仿-甲醇(50:2)。薄柱层用硅胶系上海试剂总厂生产层析硅胶, 展开剂为氯仿-甲醇(9:1)。

### 一、总碱提取

粉碎干燥的割舌罗粗枝用 95% 工业乙醇室温渗漉。醇液减压浓缩, 所得浸膏用 2% 盐酸反复捏溶。酸水用氯仿振摇, 以除去部分脂溶性杂质, 然后用氨水碱化至 pH8—9, 碱水用氯仿提取数次, 提取液用水洗涤, 无水硫酸钠干燥, 减压回收氯仿则得总碱, 得率 0.2%。

### 二、生物碱的分离鉴定

总碱用酸碱再一次处理纯化后, 以 50 倍上海五四农场 100—200 目硅胶柱层析, 分别用氯仿, 1—8% 甲醇-氯仿洗脱。

1. 温洛托品的分离鉴定 2% 甲醇-氯仿洗脱部分, 减压蒸干得棕色固体, 用乙醚溶解, 结晶, 再用乙醚重结晶, 得无色片状晶体。熔点 126—128°C, 放置过程中结晶逐渐变为紫色。

红外光谱  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}(\text{cm}^{-1})$ : 3240 (羟基)、1610、1570 (芳香核)、1450、1190。质谱  $m/e$ : 149( $M^+$ )、134、130、120 (基峰)、106、92、79、77、65、51。元素分析:  $C_9H_{11}NO$ , 计算值(%), C72.48, H7.43, N9.39; 实测值(%), C72.45, H7.53, N9.32。核磁共振谱(250 兆周,  $CDCl_3$ , TMS 内标):  $\delta(\text{ppm})$  1.38 (双重峰, 3H,  $J = 7$  赫,  $-CH_3$ ), 2.94 (多重峰, 2H,  $-CH_2-$ ), 3.20 (多重峰, 1H,  $>CH-$ ), 3.45 (宽峰, 1H,  $-OH$ ), 4.55 (多重峰, 1H,  $>CH-OH$ ), 7.12 (双重峰, 1H,  $J = 5$  赫, 吡啶环上  $\beta H$ ), 8.28 (多重峰, 2H, 吡啶环上  $\alpha H$ )。

2. 恩可灵分离鉴定<sup>[4]</sup> 3% 甲醇-氯仿洗脱部分, 减压抽干后用乙醚溶解, 醚溶部分先用乙醚结晶, 再用丙酮重结晶, 得无色透明薄片状结晶。熔点 174—176°C。盐酸盐, 白色针状晶体, 熔点 234—236°C。

红外光谱  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}(\text{cm}^{-1})$ : 3200 (羟基)、2860、1610、1585 (芳香核)、1235。质谱  $m/e$ : 335( $M^+$ )、334 (基峰)、320、318、306、290、278、262、248、234、221、207、192、177、163、156。元素分析:  $C_{19}H_{29}NO_4$ , 计算值(%), C68.06, H8.65, N4.18; 实测值(%), C68.00, H8.71, N4.20。

3. 吐根酚碱的分离鉴定 4% 甲醇-氯仿洗脱部分, 减压抽干, 硅胶制备薄层, 得淡黄色玻璃状物。熔点 100—104°C, 与吐根酚碱标准品混合熔点不下降。

红外光谱与萨特勒标准光谱 23295 号基本一致, 与对照品吐根酚碱一致。

氮甲基吐根酚碱: 4% 甲醇-氯仿洗脱部分, 用甲醛、甲酸回流氮甲基化, 乙醚抽提, 甲醇结晶, 得无色透明柱状晶体。熔点 189—191°C。元素分析:  $C_{29}H_{40}N_2O_4$ , 计算值(%),

C72.52, H8.34, N5.84; 实测值(%), C72.72, H8.36, N5.98。

4. 吐根亚碱的分离鉴定 5% 甲醇-氯仿洗脱部分, 硅胶制备薄层, 丙酮结晶, 得淡黄色透明柱状晶体, 在紫外灯下有淡蓝色萤光, 对光敏感, 放于干燥器内, 逐渐失去结晶水, 成为黄色粉末。熔点 120—123°C。

红外光谱  $\nu_{\max}^{\text{KB}}(\text{cm}^{-1})$ : 3400、2940、1610、1510、1230。质谱  $m/e(\%)$ : 464( $M^+13.1$ )、273 (30.3)、272 (24.5)、244 (100)、192 (28)、191 (77.5)、190 (67.5)。

元素分析:  $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 计算值(%), C62.67, H8.20, N5.22; 实测值(%), C62.62, H7.66, N5.28。核磁共振光谱 (250 兆周,  $\text{CDCl}_3$ , TMS 内标):  $\delta(\text{ppm})$ , 0.89 (三重峰, 3H,  $J = 7$  赫,  $-\text{CH}_3$ ), 3.64, 3.73, 3.76 (单峰,  $3 \times \text{OCH}_3$ ), 6.32, 6.42, 6.59, 6.84 (4 个芳氢)。

### 参 考 文 献

- [1] 全国中草药汇编编写组, 1975: 全国中草药汇编(上册)。人民卫生出版社, 14 页。
- [2] 广东省植物研究所, 1974: 海南植物志(第三卷)。科学出版社, 118 页。
- [3] 浙江医科大学等, 1974: 八角枫中有效成份的化学研究。新医学杂志, (9): 26。
- [4] 林隆泽等, 1977: 抗癌植物喜树化学成份的研究。化学学报, **35**: 227。
- [5] Albright, J. D. et al., 1965: Alkaloid studies IV. Isolation of cephaeline and tubulosine from *Alangium lamarckii*. *Lloydia*, **28**: 212。
- [6] Authur, H. R., S. R. Johns. 1967: A New monoterpene alkaloid (RW 47) from *Rauwolfia verticillata* (Jour.) Bail of Hong Kong. *Aust. J. Chem.*, **20**: 2502。
- [7] Battersby, A. R., 1965: Structure, synthesis and stereochemistry of Deoxytubulosine. *Chem. Commun.* (14): 315。
- [8] Budzikiewicz, H., S. C. Pakrashi, et al., 1964: Die Isolierung von Emetin, Cephaelin und Psychotrin aus *Alangium lamarckii* und die Identifizierung von Almarekine Mit N-methylecephaelin. *Tetrahedron*, **20**: 399。
- [9] Chatterjee, A., A. Banerji., 1975: Monoterpene Alkaloid from *Vinca major*. *Planta medica*. **28**: 109。
- [10] Cordell, G. A. et al. 1977: Experimental Antitumor Agents From Plants, 1974—76. *Lloydia*, **40**: 1。
- [11] Dasgupta, B., 1965: Chemical investigation of *Alangium lamarckii* I. Isolation of a new alkaloid, Ankorine, from the leaves. *J. Pharm. Sci.*, **54**: 481。
- [12] Desai, P. D., 1966: Chemical investigation of some Indian plants. *Indian J. Chem.*, **4**: 457。
- [13] Ray, A. B., A. Chatterjee, 1968: Venoterpine — A new monoterpene alkaloid from the fruits of *Alstonia venenata* R. Br. *Tetrahedron letters*, (23): 2763。

## THE ISOLATION AND IDENTIFICATION OF ALKALOIDS FROM *ALANGIUM SALVIIFOLIUM* (LINN. F) WANGERIN

Chen Meng-jing, Hou Lin-lin and Zhu Han

(Laboratory of the Phytochemistry, Institute of Botany, Academia Sinica)

### Abstract

Four alkaloids have been isolated from branches of *Alangium salviifolium* (L.f.) Wanger. and identified as venoterpine, ankorine, cephaeline and psychotrine by m.p., elementary analysis and spectroscopic data. Among them, the monoterpene alkaloid venoterpine is not isolated so far from *Alangiaceae*.